

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-060528

(43)Date of publication of application : 06.03.2001

(51)Int.Cl.

H01G 4/12
C25D 1/00
C25D 11/02
C25D 13/12
C25D 13/20
H01G 4/30

(21)Application number : 11-235338

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 23.08.1999

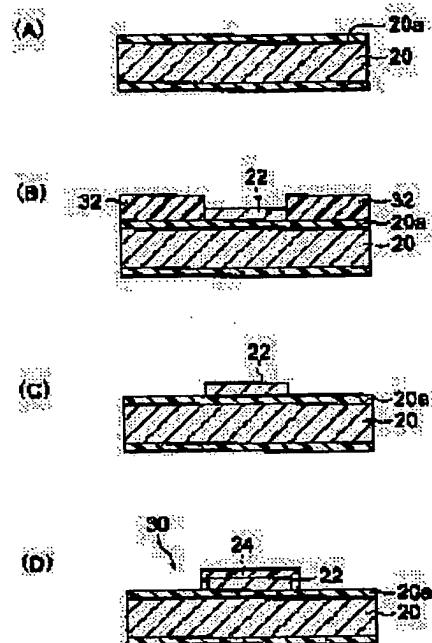
(72)Inventor : MIYASHITA MASATAKA

(54) MEMBER FOR TRANSFERRING METALLIC FILM, MANUFACTURE THEREOF, AND MANUFACTURE OF LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which a member for transferring metallic film which can more stably transfer the pattern of an extremely thin uniform metallic film to the surface of a fragile object, such as green sheet, without breaking the object can be manufactured extremely easily and at a low cost.

SOLUTION: A method for manufacturing member of transferring metallic film includes a step of forming an anodically oxidized film 20a by anodic oxidation on the surface of a conductive substrate 20 containing a valve metal as the main ingredient, a step of forming a resist layer 3 having an opening formed in a prescribed pattern on the surface of the anodically oxidized film 20a, and a step of forming a metallic film 22 by electroplating in the opening. The method also includes a step of forming an adhesive layer 24, containing a thermoplastic organic high polymer on the surface of the metallic film 22 by anionic electrodeposition coating.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3310636

[Date of registration]

24.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The member for a metal membrane imprint which has the conductive base which uses as a principal component the bulb metal with which the anodized film is formed, the metal membrane of the predetermined pattern formed in the anodized film side front face of said base by the electrolysis galvanizing method, and a glue line containing the thermoplastic organic macromolecule formed in the front face of said metal membrane by anion electropainting.

[Claim 2] The member for a metal membrane imprint according to claim 1 to which said conductive base is characterized by using Nb or Ta as a principal component.

[Claim 3] The member for a metal membrane imprint according to claim 1 or 2 to which the thermoplastic organic macromolecule contained in said glue line is characterized by being acrylic resin or acrylic copolymerization system resin.

[Claim 4] The member for a metal membrane imprint given in any of claims 1-3 to which thickness of said oxide film on anode is characterized by being 50-1000nm they are.

[Claim 5] The member for a metal membrane imprint given in any of claims 1-4 to which thickness of said glue line is characterized by being 0.1-10 micrometers they are.

[Claim 6] The member for a metal membrane imprint given in any of claims 1-5 to which thickness of said metal membrane is characterized by being 0.1-30 micrometers they are.

[Claim 7] The manufacture approach of the member for a metal membrane imprint of having the process which forms an oxide film on anode in the front face of the conductive base which uses a bulb metal as a principal component by anodizing, the process which form the plating-resist layer which has opening of a predetermined pattern in the oxide-film-on-anode side front face of said conductive base, the process which form a metal membrane in the opening circles of said predetermined pattern by the electrolysis galvanizing method, and the process which form in the front face of said metal membrane the glue line which contains a thermoplastic organic macromolecule with anion electropainting.

[Claim 8] The manufacture approach of the member for a metal membrane imprint according to claim 7 of having the process which removes said plating-resist layer before said glue line formation process.

[Claim 9] The process which forms an oxide film on anode in the front face of the conductive base which uses a bulb metal as a principal component by anodizing, The process which forms a metal membrane in the oxide-film-on-anode side front face of said conductive base by the electrolysis galvanizing method, The process which forms the etching-resist layer of a predetermined pattern in the front face of said metal membrane, The manufacture approach of the member for a metal membrane imprint of having the process which removes the exposed part of said metal membrane by etching, the process which removes said etching-resist layer, and the process which forms in the front face of said metal membrane the glue line which contains a thermoplastic organic macromolecule with anion electropainting.

[Claim 10] The manufacture approach of the member for a metal membrane imprint given in any of claims 7-9 characterized by performing said anodizing in the processing electrical potential difference more than the electrodeposited electrical potential difference of said anion electropainting they are.

[Claim 11] From the member for a metal membrane imprint by which the glue line which contains a thermoplastic organic macromolecule with anion electropainting is formed in the front face of the metal membrane formed in the anodized film side front face of the conductive base which uses as a principal component the bulb metal with which the anodized film is formed by the predetermined pattern The process which imprints the metal membrane of a predetermined pattern indirectly through direct or one or more sorts of middle media on the front face of the green sheet which serves as a ceramic sintered compact after baking, The manufacture approach of laminating ceramic electronic parts of having the process which carries out the laminating of the green sheet with which the metal membrane of said predetermined pattern was imprinted with other green sheets, and the process which calcinates the green sheet by which the laminating was carried out.

[Claim 12] The manufacture approach of laminating ceramic electronic parts according to claim 11 of having the process which cuts the green sheet by which the laminating was carried out before said baking process.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the member for a metal membrane imprint mainly used for manufacture of laminating ceramic electronic parts with a metal internal electrode, its manufacture approach, and the manufacture approach of laminating ceramic electronic parts.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, from the miniaturization of electronic equipment, or a viewpoint of saving resources, in the miniaturization of laminating ceramic electronic parts, especially the stacked type ceramic condenser, large capacity-ization by the thin layer and multilayering is progressing quickly, it is more thinly uniform and what has a few defect is needed also about the internal electrode.

[0003] As for the formation approach of the internal electrode of laminating ceramic electronic parts, it is common to twist the metal paste which consists of metal powder and an organic binder to the approach of printing to a ceramic green sheet by screen-stencil.

[0004] However, in the conventional screen printing, from a limitation being in lamination with the grain size of raw material metal particles, or the thickness of a screen, and an electrode being formed of sintering of a particle, there is a problem that an electrode tends to become discontinuous, so that lamination is carried out.

[0005] Then, the manufacture approach of the ceramic laminating electronic parts which constitute an internal electrode using the metal membrane formed by the various thin film forming methods is proposed. For example, the manufacture approach proposed by JP,7-54780,B, JP,4-314876,A, and JP,8-115847,A imprints the metal membrane created by the vacuum producing-film method, or the vacuum producing-film method and the wet galvanizing method on the carrier film which consists of synthetic resin which performed exfoliation processing of a silicone coat etc. to a ceramic green sheet by thermocompression bonding. Moreover, the manufacture approach proposed by JP,6-231999,A, JP,10-125556,A, and JP,10-208980,A imprints the metal membrane created by the nonelectrolytic plating method on the carrier film which consists of synthetic resin to a ceramic green sheet by thermocompression bonding or the hot printing method.

[0006] However, it is difficult, it sets on the above-mentioned well-known technique, and it is heating more than 50-degreeC, and 20kg/cm² to imprint the pure metal film which does not almost have an adhesive property generally that a ceramic green sheet with few contents of an organic binder does not have a defect in general. The above pressurization is needed. In this case, in order to heat to predetermined temperature and to pressurize a predetermined pressure, since fixed time amount was needed, productivity was low, and the press machine which generates the high pressure equipped with the heating means was needed, and there was a trouble that facility cost became high.

[0007] A glue line is formed on the patternized metal membrane which was formed on another base as a means by which improve and facility cost also reduces productivity, and it is possible to imprint indirectly via a middle medium directly to a ceramic green sheet with ordinary temperature and low voltage. In this approach, in order to make it not destroy the ceramic green sheet or middle medium which is the imprint object of a metal membrane, said glue line needs to be formed only in the front face of the patternized metal membrane. It is because an imprint object and the base itself will paste up if the glue line is formed also in base front faces other than the patternized metal membrane.

[0008] However, it is difficult to form the glue line which satisfies such a requirement by the usual applying method or print processes.

[0009] As a means to obtain the glue line formed only in such a front face of the patternized metal membrane, the invention-in-this-application person has proposed applying electropainting generally used, in order to already form a uniform paint film in a metal (Japanese Patent Application No. 141434 [11 to]). That is, this invention constitutes the metal membrane for an imprint which can be imprinted by ordinary temperature and low pressure by forming the metal membrane patternized by the thin film forming method on a base with a smooth front face, and forming only in the front face of this metal membrane the glue line which contains a thermoplastic organic macromolecule at least with electropainting.

[0010] In forming a metal membrane by the electrolysis galvanizing method and forming a glue line with electropainting after forming the plating-resist layer which has opening of a predetermined configuration on a conductive base especially, it is not necessary to use expensive vacuum devices and an expensive palladium catalyst, and continuation-ization of processing also becomes easy.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the approach by the combination of said electrolysis galvanizing method and electropainting, since the plating-resist layer for forming a pattern exists, when thickness forms very thin metal membrane and glue line 1 micrometer or less, the following problems may occur.

[0012] Since the imprint is difficult as compared with the thickness of the metal membrane formed and a glue line in the condition [having made the plating-resist layer exist freely, when the thickness of a plating-resist layer was thick], after removing a resist layer using exfoliation liquid, such as an organic solvent, an acid, or an alkali solution, it is necessary to present an imprint application. However, in case exfoliation liquid removes a resist layer, the glue line formed by electropainting may dissolve swell, or un-arranging — the resist layer component which exfoliated carries out the reattachment to a glue line — may occur, and a partial poor imprint may be produced.

[0013] on the other hand, while the plating-resist layer had been made to exist, in order to enable an imprint of a metal membrane, when thickness of a plating-resist layer is made very thin with 1-3 micrometers Since the glue line by electropainting beyond 10V comparatively formed by the high voltage is partially thin among plating-resist layers, may deposit also into a low insulating part and also pastes up this part on an imprint object, an imprint object may be destroyed.

[0014] The 1st purpose of this invention is to offer the member for a metal membrane imprint which can be more stably imprinted on the front face of the imprint object concerned, without destroying the imprint object which is [green sheet] easy to break the pattern of a very thin and uniform metal membrane, without solving the trouble of such a conventional technique and producing a poor imprint partially.

[0015] The 2nd purpose of this invention is about such a member for a metal membrane imprint to offer [very easy and] the manufacture approach of the member for a metal membrane imprint which can be manufactured by low cost. The 3rd purpose of this invention has thinly uniform thickness, and is to realize laminating ceramic electronic parts with an internal electrode with few defects.

[0016]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, an invention-in-this-application person pays his attention to the so-called anodizing of the bulb metal used for manufacture of an electrolytic capacitor. Although the deposit of the metal by the electrolysis plating which electrolyzes a base as cathode is possible when anodizing of the specific metal is carried out and it is used as a base, as a result of examining various metals It found out that the deposit of the glue line by the anion electropainting which electrolyzes a base as an anode plate became impossible, and this invention was reached.

[0017] (1) The member for a metal membrane imprint concerning this invention has the conductive base which uses as a principal component the bulb metal with which the anodized film is formed, the metal membrane of the predetermined pattern formed in the anodized film side front face of said base by the electrolysis galvanizing method, and a glue line containing the thermoplastic organic macromolecule formed in the front face of said metal membrane by anion electropainting.

[0018] Since a long thin foil is obtained by that the degree of freedom of selection of the processing liquid which can be used for anodizing, or electrolysis plating processing liquid is large, the comparatively cheap thing, and cold rolling, as for said conductive base, it is desirable to use Nb or Ta as a principal component.

[0019] As for the thermoplastic organic macromolecule contained in said glue line, it is desirable that they are acrylic resin or acrylic copolymerization system resin.

[0020] In this invention, although especially the concrete configuration of a base is not limited, it is desirable that it is a sheet-like. Moreover, the smooth thing of the front face of a base is desirable.

[0021] 50-1000nm of thickness of said oxide film on anode is 100-500nm still more preferably preferably.

[0022] Although especially the thickness of said glue line is not limited, it is 0.1-1 micrometer still more preferably 0.1-10 micrometers preferably. Moreover, although the thickness of a metal membrane is not limited especially, either, 0.1-30 micrometers is 0.1-1.5 micrometers still more preferably preferably.

[0023] (2) The manufacture approach of the member for a metal membrane imprint concerning the 1st viewpoint of this invention The process which forms an oxide film on anode in the front face of the conductive base which uses a bulb metal as a principal component by anodizing. The process which forms the plating-resist layer which has opening of a predetermined pattern in the anodized film side front face of said conductive base. It has the process which forms a metal membrane in the opening circles of said predetermined pattern by the electrolysis galvanizing method, and the process which forms in the front face of said metal membrane the glue line which contains a thermoplastic organic macromolecule with anion electropainting.

[0024] It is desirable to have the process which removes said plating-resist layer before said glue line formation process.

[0025] The manufacture approach of the member for a metal membrane imprint concerning the 2nd viewpoint of this invention The process which forms an oxide film on anode in the front face of the conductive base which uses a bulb metal as a principal component by anodizing. The process which forms a metal membrane in the oxide-film-on-anode side front face of said conductive base by the electrolysis galvanizing method. The process which forms the etching-resist layer of a predetermined pattern in the front face of said metal membrane. It has the process which removes the exposed part of said metal membrane by etching, the process which removes said etching-resist layer, and the process which forms in the front face of said metal membrane the glue line which contains a thermoplastic organic macromolecule with anion electropainting.

[0026] The conductive bases used in this invention may be any of the compound base formed or laminated on the front face of insulating bases, such as polyethylene terephthalate and polypropylene, as the plate or foil of for example, a bulb metal, or these do not exfoliate substantially.

[0027] As for anodizing which forms an oxide film on anode in a conductive base, it is desirable to be carried out on the processing electrical potential difference more than the electrodeposited electrical potential difference of said anion electropainting.

[0028] (3) The manufacture approach of the laminating ceramic electronic parts concerning this invention From the member for a metal membrane imprint by which the glue line which contains a thermoplastic organic macromolecule with anion electropainting is formed in the front face of the metal membrane formed in the anodized film side front face of the conductive base which uses as a principal component the bulb metal with which the anodized film is formed by the predetermined pattern The process which imprints the metal membrane of a predetermined pattern indirectly through direct or one or more sorts of middle media on the front face of the green sheet which serves as a ceramic sintered compact after baking. It has the process which carries out the laminating of the green sheet with which the metal membrane of said predetermined pattern was imprinted with other green sheets, and the process which calcinates the green sheet by which the laminating was carried out.

[0029] Especially as said middle medium, it is not limited, for example, nonwoven fabrics, such as papers, such as a filter paper and Kent paper, polyethylene, polyester, polypropylene, cuprammonium rayon, or a product made from rayon, etc. can be mentioned. Especially, the nonwoven fabric made of synthetic resin with little telescopic motion by water is desirable.

[0030] It is desirable to have the process which cuts the green sheet by which the laminating was carried out before said baking process.

[0031]

[Function] According to the electrochemistry handbook (Maruzen), metals, such as aluminum, Ti, Nb, Ta, Zr, and Hf, are called the bulb metal or the valve metal. Although the barrier mold oxide film on anode generated when this name electrolyzes these metals as an anode plate in specific processing liquid passes cathodic current, it does not let anode current pass, namely, originates in valve action

being shown.

[0032] That is, a resist operation will not be shown to the electrolysis plating which processes by the barrier mold anodized film of these bulb metal using a base as cathode, but a resist operation will be shown to the anion electropainting which processes by making a base into an anode plate.

[0033] When it uses from this as a base for manufacturing the patternized metal membrane for an imprint which has a glue line with the electrolysis galvanizing method and anion electropainting after carrying out anodizing of these metals, it has three advantages shown below.

[0034] Since an anodized film shows [1st] a resist operation to anion electropainting even if it removes a plating-resist layer before the glue line formation by electropainting, a glue line can be formed only on the patternized metal membrane. Therefore, the damage or contamination of a glue line resulting from exfoliation actuation of the plating-resist layer which is needed when a plating-resist layer is thick is avoidable.

[0035] Since an anodized film shows a resist operation to anion electropainting even when thickness of a plating-resist layer is made extremely thin, in order to present an imprint application, while the plating-resist layer had been made to exist in the 2nd, it can prevent that a glue line deposits to the part (part especially with thin thickness) which is insufficient of the insulation of a plating-resist layer.

[0036] Since an anodized film shows a resist operation to anion electropainting in the case of the patternized metal membrane which was created by the technique of removing an etching-resist layer after forming the etching-resist layer of a predetermined configuration on the metal membrane formed in the 3rd all over the base and etching the exposed metal membrane, a glue line can be formed only on the patternized metal membrane.

[0037] That is, it can imprint on the front face of the imprint object concerned more stably, without destroying the imprint object which is [green sheet] easy to break the pattern of a very thin and uniform metal membrane, without producing a poor imprint partially according to the member for a metal membrane imprint concerning this invention.

[0038] Moreover, by the manufacture approach of the member for a metal membrane imprint concerning this invention, such a member for a metal membrane imprint can be manufactured by very easy and low cost.

[0039] By the manufacture approach of the laminating ceramic electronic parts concerning this invention, since the member for a metal membrane imprint of a configuration of having mentioned above is used, thickness is thinly uniform and laminating ceramic electronic parts with an internal electrode with few defects can be manufactured by very easy and low cost.

[0040] Especially as laminating ceramic electronic parts, although not limited, a stacked type ceramic condenser, a piezoelectric device, a chip inductor, a chip varistor, a chip thermistor, a chip resistor, and other surface mount (SMD) chip mold electronic parts are illustrated.

[0041] [Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained based on the operation gestalt shown in a drawing. The stacked type ceramic condenser concerning 1 operation gestalt of this invention drawing 1 a part A fracture sectional view, The perspective view of the green sheet used for the manufacture process of a capacitor which drawing 2 is shown in the top view of a stacked type ceramic condenser, and shows drawing 3 in drawing 1 and drawing 2 . The perspective view in which drawing 4 shows an example of the member for a metal membrane imprint, the sectional view which meets the V-V line which shows drawing 5 to drawing 4 , Process drawing for drawing 6 to explain an example of the manufacture approach of the member for a metal membrane imprint concerning this invention, Both the perspective view in which drawing 7 shows an example of the member for a metal membrane imprint, the sectional view in alignment with VIII-VIII which shows drawing 8 to drawing 7 , drawing 9 , and drawing 10 are process drawings for explaining an example of the manufacture approach of the member for a metal membrane imprint concerning this invention.

[0042] With the 1st operation gestalt book operation gestalt, the stacked type ceramic condenser 2 shown in drawing 1 and drawing 2 is illustrated as laminating ceramic electronic parts, and the structure and the manufacture approach are explained.

[0043] First, the structure of a stacked type ceramic condenser is explained. As shown in drawing 1 and drawing 2 , a stacked type ceramic condenser 2 has a capacitor element pack 4, and the 1st terminal electrode 6 and the 2nd terminal electrode 8. A capacitor element pack 4 has a dielectric layer 10, the 1st internal electrode layer 12, and the 2nd internal electrode layer 14, and has the multilayer structure to which the laminating of the 1st internal electrode layer 12 and the 2nd internal electrode layer 14 has been carried out by turns between dielectric layers 10. The end of each 1st internal electrode layer 12 is electrically connected to the inside of the 1st terminal electrode 6 currently formed in the outside of 1st edge 4a of a capacitor element pack 4. Moreover, the end of each 2nd internal electrode layer 14 is electrically connected to the inside of the 2nd terminal electrode 8 currently formed in the outside of 2nd edge 4b of a capacitor element pack 4.

[0044] With this operation gestalt, although the internal electrode layers 12 and 14 imprint the metal membrane 22 (refer to drawing 4) mentioned later to a dielectric green sheet, and are formed and it is constituted by the same quality of the material as a metal membrane 22, the thickness becomes thicker than a metal membrane 22 by the horizontal contraction by baking.

[0045] Especially the quality of the material of a dielectric layer 10 is not limited, for example, consists of dielectric materials, such as titanite-acid calcium, strontium titanate, and/or barium titanate. Although especially the thickness of each dielectric layer 10 is not limited, its several micrometers - hundreds of micrometers thing is common.

[0046] Although especially the quality of the material of the terminal electrodes 6 and 8 is not limited, either, although copper, a copper alloy, nickel, a nickel alloy, etc. are used, silver, silver, the alloy of palladium, etc. can usually be used. Although especially the thickness of the terminal electrodes 6 and 8 is not limited, either, it is usually about 10-50 micrometers.

[0047] What is necessary is just to determine suitably the configuration and size of such a laminating mold ceramic condenser 2 according to the purpose or an application. When a stacked type ceramic condenser 2 is a rectangular parallelepiped configuration, it is usually about 0.6-3.2mmx0.3-1.6mmx0.1-1.2mm.

[0048] Next, the member for a metal membrane imprint used for manufacture of a stacked type ceramic condenser is explained. As shown in drawing 4 and drawing 5 , insulating oxide-film-on-anode 20a by anodizing is formed in the front face of the sheet-like conductivity base 20 with which the member 30 for a metal membrane imprint concerning this operation gestalt has carried out pre-insulation of the tooth back. The metal membrane 22 is formed in the front face of oxide-film-on-anode 20a by the predetermined pattern so that it can exfoliate. The laminating of the glue line 24 formed in the front face of a metal membrane 22 by anion electropainting has been carried out.

[0049] With this operation gestalt, the plate of Nb or Ta is used as a conductive base 20. Since processing by cold rolling is possible while being able to choose various things as processing liquid of anodic oxidation and electrolysis plating, since it does not dissolve in addition to the solution of a fluorine compound, Nb or Ta is cheap, when a long foil-like base can be prepared and it compares with Zr and Hf. In addition, as compared with the thickness of the metal membrane to form, the fully small thing of the surface roughness of the conductive base 20 is desirable. What is necessary is just to set thickness of the conductive base 20 to about 10-100 micrometers.

[0050] Anodizing which forms oxide-film-on-anode 20a in the front face of a base 20 can be performed by making a base 20 into an anode plate and carrying out electrolysis processing in inorganic alkali, such as inorganic acids, such as a sulfuric acid, a hydrochloric acid, a nitric acid, and a phosphoric acid, or a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, or the water solution of these salts. Also in these water solutions, there are little harmful gas under electrolysis and generating of Myst, the detergency after processing is good, and especially the water solution of a sulfuric acid with easy waste water treatment or a sulfate is suitable.

[0051] In addition, when Nb or Ta of this operation gestalt is used as a base, the solution of a fluorine compound and Ti are used as a base and a sulfuric acid or a sulfate solution, and aluminum are used as a base, in order to dissolve the anodized film or the base itself which is formed, respectively, strong acid nature or a strong-base nature solution cannot form a barrier mold anodized film, and is not desirable.

[0052] The processing time is a 1 - 5-minute about room that what is necessary is just to perform electrolysis processing until electrolytic current will not flow mostly.

[0053] The base front face after processing serves as uniform light blue, when a characteristic color is presented depending on a processing electrical potential difference, for example, Nb foil is processed by 30V.

[0054] Such thickness D3 of oxide-film-on-anode 20a is 50-1000nm preferably. When the thickness of anodized film 20a is too thin, the resist effectiveness over the anion electropainting in a back process is not enough, and there is a possibility that a glue line 24 may be formed also in the front face of anodized film 20a of a base 20. Moreover, when the thickness of oxide-film-on-anode 20a is too thick, there is an inclination for formation of the metal membrane 22 by the electrolysis galvanizing method to become difficult.

[0055] As shown, for example in drawing 6 (A) - (B), after forming in the front face of oxide-film-on-anode 20a of a base 20 the plating-resist layer 32 which has opening of a desired pattern configuration beforehand as an approach of forming the metal membrane 22 patternized on the front face of oxide-film-on-anode 20a, a metal membrane 22 is formed by the electrolysis galvanizing method.

[0056] With this operation gestalt, the plating-resist layer 32 shown in drawing 6 (B) is formed using the so-called photograph patterning method to develop, after applying a photosensitive resist to the whole surface and exposing through the mask of a predetermined pattern.

[0057] What is necessary is just to choose suitably the quality of the material of the plating-resist layer 32 according to the class of plating liquid used for forming a metal membrane 22. What is necessary is just to set thickness of the plating-resist layer 32 to about 1-30 micrometers.

[0058] What is necessary is just to set it to about 0.1-1.5 micrometers as an object for the internal electrodes of the ceramic multilayer capacitor with which lamination is demanded, for example, although the thickness D1 (refer to drawing 5) of the metal membrane 22 formed by the electrolysis galvanizing method can be suitably set up according to an application.

[0059] Although there is no limit about the presentation of a metal membrane 22, as an object for the internal electrodes of ceramic laminating electronic parts, elements, such as P, B, S, C, etc. originating in metals, such as Ag, Cu, Pd, and nickel, or these alloys, then the various additives good and added for the purpose, such as adjustment of front-face nature / crystallinity / internal stress, may be included.

[0060] The metal membrane 22 may consist of metal membranes from which you may consist of single layers, or two or more presentations differ.

[0061] The plating bath large [with which it uses copper pyrophosphate and a potassium pyrophosphate as a principal component again when the sulfamic acid bath which uses as a principal component the so-called Watts bath which uses a nickel sulfate, a nickel chloride, and a way acid as a principal component, nickel amiosulfonate, nickel bromide, and a way acid as an electrolysis plating bath at the time of forming a metal membrane 22 when producing a nickel metal membrane, for example produces a copper metal membrane / so-called / PIRO] and used can be used. Moreover, additives, such as a stress regulator, a surface active agent, and a leveling agent, may be included in addition to the above-mentioned principal component.

[0062] It faces forming the glue line 24 containing the thermoplastic organic macromolecule by anion electropainting in the front face of a metal membrane 22, and with this operation gestalt, as shown in drawing 6 (C), the plating-resist layer 32 is removed using exfoliation liquid. What is necessary is not to take into consideration the bad influence to a glue line 24, and just to choose from an organic solvent, an acid, an alkali solution, etc. only in consideration of the effect to the plating-resist layer 32 about selection of exfoliation liquid, in removing the plating-resist layer 32 in advance of formation of said glue line 24.

[0063] And as shown in drawing 6 (D), the glue line 24 containing the thermoplastic organic macromolecule by anion electropainting is formed in the front face of a metal membrane 22.

[0064] In order to form a glue line 24 in the front face of a metal membrane 22, a base 20 can be immersed into an organic giant-molecule emulsion or a solution, and it can carry out by carrying out electrolysis processing by making a metal membrane 22 into an anode plate.

[0065] Although an epoxy system, acrylic, a vinyl acetate system, an acrylic copolymerization system, etc. are available, when the pyrolysis nature at the time of calcinating a ceramic layered product is also taken into consideration as an organic giant-molecule emulsion or a solution, it is desirable to choose what can deposit by anode plate electrolysis from acrylic or an acrylic copolymerization system.

[0066] Moreover, in order to form the glue line 24 with the thickness D2 (refer to drawing 5) of metal membrane thickness and the thinness below equivalent, it is desirable to choose what has sufficiently small particle size or molecular weight of an emulsion.

[0067] Although it is desirable to carry out to the thickness D1 (to refer to drawing 5) of the patternized metal membrane 22 and below equivalent as for the thickness D2 (refer to drawing 5) of a glue line 24, it can control this by setup of an electrodeposited electrical potential difference. In electropainting, it is the phase where the insulator layer of thickness according to applied voltage was formed on the surface of the metal, and is because growth of an insulator layer stops. In addition, it is also possible to be able to add organic / inorganic pigment in said organic giant-molecule emulsion or solution if needed as well as the usual electropainting, and to

give effectiveness, such as coloring of a glue line or an adhesion improvement with the ceramic layer and metal membrane in ceramic laminating electronic parts, and antioxidizing of a metal membrane, to it.

[0068] Even if it removes the plating-resist layer 32 before forming the glue line 24 by electropainting since [the member 30 for a metal membrane imprint concerning this operation gestalt] the conductive base 20 with which insulating oxide-film-on-anode 20a is formed is used, oxide-film-on-anode 20a shows a resist operation to anion electropainting. For this reason, a glue line 24 can be formed only on the patternized metal membrane 22. Therefore, the damage or contamination of a glue line 24 resulting from exfoliation actuation of the plating-resist layer 32 which is needed when the thickness of the plating-resist layer 32 is thick is avoidable.

[0069] Next, the manufacture approach of a stacked type ceramic condenser 2 is explained. Using the member 30 for a metal membrane imprint mentioned above, the laminating mold ceramic condenser 2 is the following, and can be made and manufactured.

[0070] First, the paste for dielectric layers is prepared. The paste for dielectric layers consists of an organic solvent system paste which kneaded the dielectric raw material and the organic vehicle and was obtained, or a water soluble solvent system paste. As a dielectric raw material, it is suitably chosen from the various compounds used as a multiple oxide or an oxide, for example, a carbonate, a nitrate, a hydroxide, an organometallic compound, etc., and can mix and use.

[0071] With an organic vehicle, a binder is dissolved into an organic solvent, and it is not limited especially as a binder used for an organic vehicle, but the various usual binders, such as ethyl cellulose, a polyvinyl butyral, and acrylic resin, are used. Moreover, especially an organic solvent is not limited, either but organic solvents, such as a terpineol, butyl carbitol, an acetone, and toluene, are used.

[0072] Moreover, as a water soluble solvent used for a water soluble solvent system paste, the solvent made to dissolve a water-soluble binder, a dispersant, etc. in water is used. It is not limited especially as an aqueous system binder, but polyvinyl alcohol, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, water-soluble acrylic resin, an emulsion, etc. are used.

[0073] What is necessary is not to limit especially the content of the organic vehicle of each paste mentioned above, but to make the usual content, for example, a binder, and just to make a solvent into about 10 - 50 % of the weight about 1 to 5% of the weight. Moreover, during each paste, the additive chosen from various dispersants, a plasticizer, a glass frit, an insulator, etc. if needed may contain.

[0074] Next, green sheet 10a shown in drawing 3 is formed with a doctor blade method etc. using this paste for dielectric layers. Next, pattern 12a of the metal membrane used as the internal electrode 12 shown in drawing 1 is formed in the front face of green sheet 10a with a replica method. Moreover, pattern 14a of the metal membrane used as the internal electrode 14 shown in drawing 1 is formed in another front face of green sheet 10a with a replica method.

[0075] The patterns 12a and 14a of a metal membrane can be formed in the front face of green sheet 10a with the same replica method. The following explanation explains how to form pattern 12a of an electrode in the front face of green sheet 10a with a direct replica method.

[0076] The laminating of the exfoliation of green sheet 10a immediately after forming with a doctor blade method etc. is usually made possible on the base material sheet. The front face of the green sheet 10a is made to carry out the laminating of the member 30 for a metal membrane imprint shown in drawing 4 and drawing 5 so that a glue line 24 may contact the front face of green sheet 10a, and they are both preferably in ordinary temperature 0.5-20kg/cm² It is 0.5-10kg/cm² still more preferably. It pressurizes by the pressure.

[0077] Consequently, a metal membrane is imprinted by pasting up the metal membrane 22 of a predetermined pattern on the green sheet 10a side good, and removing a base 20 from the green sheet 10a side according to an operation of the glue line 24 currently formed in the front face of the member 30 for an imprint, and pattern 12a of the metal membrane shown in drawing 3 is obtained. Pattern 14a of other metal membranes can be similarly formed with a replica method.

[0078] By using the member 30 for a metal membrane imprint concerning this operation gestalt, the patterns 12a or 14a of a very thin and uniform metal membrane can be imprinted with ordinary temperature and low voltage on the front face of the transferred member which is [a / green sheet 10] easy to break.

[0079] Then, the Green chip before baking is obtained by carrying out two or more sheet laminating of the green sheet 10a in which these patterns 12a and 14a were formed with green sheet 10a in which the pattern is not formed at all if needed, and cutting it along with a cutting plane line 16.

[0080] Next, debinder processing and baking processing are performed to this Green chip. Although what is necessary is to perform debinder processing before baking and just to carry out on condition that usual, in using base metal, such as nickel and a nickel alloy, as electric conduction material of an internal electrode layer especially an air ambient atmosphere — setting — a programming rate — 5-300-degreeC / time amount — more — desirable — 10-100-degreeC / time amount, and retention temperature — 180-400-degreeC — 200-300-degreeC and the temperature holding time are more preferably made into 5 - 20 hours for 0.5 to 24 hours.

[0081] The firing environments of the Green chip is the oxygen tension of a firing environments, when using base metal, such as nickel and a nickel alloy, as electric conduction material, although what is necessary is just to determine suitably according to the class of metal membrane 1x10⁻⁸ to 1x10⁻¹² Considering as an atmospheric pressure is desirable. If oxygen tension is too low, the electric conduction material of an internal electrode will cause abnormality sintering, and will break off, and when oxygen tension is too high, it is in the inclination for an internal electrode to oxidize. moreover, the retention temperature at the time of baking — 1100-1400-degreeC — it is 1200-1380-degreeC more preferably. It is in the inclination for abnormality sintering of an internal electrode to break off if retention temperature is too low, for the electrode by abnormality sintering of an internal electrode to break off if retention temperature is too high, or for the capacity temperature characteristic to get worse by diffusion of the internal electrode quality of the material.

[0082] As baking conditions other than this, a programming rate 50-500-degreeC / time amount, More preferably 200-300-degreeC / time amount, and the temperature holding time 0.5 - 8 hours, It is desirable 50-500-degreeC / time amount, and to consider as 200-300-degreeC / time amount more preferably, and for a firing environments to make a cooling rate a reducing atmosphere for 1 to 3 hours, and it is more preferably desirable to humidify and use the mixed gas of nitrogen gas and hydrogen gas as a controlled atmosphere.

[0083] When it calcinates by the reducing atmosphere, it is desirable to give annealing to the sintered compact of a capacitor chip. In the debinder processing, baking, and the annealing process which were mentioned above, in order to humidify nitrogen gas and mixed gas, WETTA etc. can be used. As for the water temperature in this case, it is desirable to be referred to as 5-75-degreeC.

[0084] The capacitor element pack 4 shown in drawing 1 and drawing 2 as mentioned above is obtained. If the terminal electrodes 6 and 8 are formed in the both ends of this obtained capacitor element pack 4, a stacked type ceramic condenser 2 will be obtained.

[0085] By the manufacture approach of the stacked type ceramic condenser concerning this operation gestalt, since the member 30 for a metal membrane imprint of a configuration of having mentioned above is used, thickness is thinly uniform and the stacked type ceramic condenser 2 with an internal electrode with few defects can be manufactured by very easy and low cost.

[0086] As shown in 2nd operation gestalt drawing 7 and drawing 8, member 30a for a metal membrane imprint concerning this operation gestalt is the same as that of the above-mentioned 1st operation gestalt at the point of having carried out the laminating of the glue line 24 which has formed insulating oxide-film-on-anode 20a by anodizing in the front face of the sheet-like conductivity base 20 which has carried out pre-insulation of the tooth back, and was formed in the front face of a metal membrane 22 by anion electropainting. However, with this operation gestalt, it differs in that it has left plating-resist layer 32a to the front face of anodized film 20a.

[0087] In this operation gestalt, as an approach of forming the metal membrane 22 patternized on the front face of oxide-film-on-anode 20a, first, as shown in drawing 9 (A), plating-resist layer 32a which has the opening 34 of a desired pattern configuration beforehand is formed in the front face of oxide-film-on-anode 20a of a base 20.

[0088] With this operation gestalt, since an imprint is presented leaving the resist layer 32 so that it may mention later, it is necessary to make thickness of plating-resist layer 32a into the sum total of the thickness of the metal membrane 22 and glue line 24 to form, and the thickness below equivalent. It is for making it resist layer 32a not become the obstacle of a metal membrane imprint. The quality of the material of resist layer 32a etc. is the same as that of the resist layer 32 in the 1st operation gestalt. Thus, in order to form comparatively thin plating-resist layer 32a, with this operation gestalt, plating-resist layer 32a is formed in the front face of oxide-film-on-anode 20a with screen printing.

[0089] Subsequently, as shown in drawing 9 (B), a metal membrane 22 is formed by the electrolysis galvanizing method in opening 34 (refer to drawing 9 (A)). The formation approach of a metal membrane 22 is the same as that of the 1st operation gestalt.

[0090] Subsequently, the glue line 24 containing the thermoplastic organic macromolecule by anion electropainting is formed in the front face of a metal membrane 22, without removing plating-resist layer 32a, as shown in drawing 9 (C). The formation approach of a glue line 24 is the same as that of the 1st operation gestalt.

[0091] A stacked type ceramic condenser 2 (refer to drawing 1 and drawing 2) can be manufactured like the 1st operation gestalt using member 30a for a metal membrane imprint shown in drawing 7 and drawing 8 of the above configuration.

[0092] Since [member 30a for a metal membrane imprint concerning this operation gestalt] the conductive base 20 with which insulating oxide-film-on-anode 20a is formed is used, even when thickness of the plating-resist layer 32 is made extremely thin, oxide-film-on-anode 20a shows a resist operation to anion electropainting. For this reason, it can prevent that a glue line 24 deposits into a thin, the part which is insufficient of the insulation of the plating-resist layer 32, for example, thickness, part (refer to the dotted-line part of drawing 9 (C)).

[0093] As shown in 3rd operation gestalt drawing 10 (E), member 30b for a metal membrane imprint concerning this operation gestalt has the same structure as the member 30 for a metal membrane imprint concerning the above-mentioned 1st operation gestalt shown in drawing 4 and drawing 5. However, with this operation gestalt, the manufacture approaches of member 30b for a metal membrane imprint, i.e., the approach of forming the metal membrane 22 patternized on the front face of oxide-film-on-anode 20a, differ.

[0094] In this operation gestalt, the approach of forming the metal membrane 22 patternized on the front face of oxide-film-on-anode 20a forms etching-resist layer 32b which has a desired pattern configuration, after forming a metal membrane 22 by the electrolysis galvanizing method all over the front face of oxide-film-on-anode 20a of a base 20, as shown in drawing 1010 (A) - (B).

[0095] Etching-resist layer 32b can be formed by screen-stencil etc. Especially the quality of the material of etching-resist layer 32b is not limited, for example, can consist of resin of alkali fusibility etc. What is necessary is just to set thickness of etching-resist layer 32b to about 1-30 micrometers.

[0096] Subsequently, as shown in drawing 10 (C), you make it immersed in the etching reagent with which the ferric chloride, the hydrochloric acid, the surface active agent, etc. have contained the exposed metal membrane to which the laminating of the etching-resist layer 32b is not carried out at a predetermined rate, and dissolution removal of the exposed metal membrane concerned is carried out.

[0097] Subsequently, as shown in drawing 10 (D), etching-resist layer 32b is removed using exfoliation liquid, such as lye in which the sodium carbonate is dissolved.

[0098] And as shown in drawing 10 (E), the glue line 24 containing the thermoplastic organic macromolecule by anion electropainting is formed in the front face of a metal membrane 22. The formation approach of a glue line 24 is the same as that of the 1st operation gestalt.

[0099] A stacked type ceramic condenser 2 (refer to drawing 1 and drawing 2) can be manufactured like the 1st operation gestalt using member 30b for a metal membrane imprint shown in drawing 10 (E) of the above configuration.

[0100] Although the operation gestalt of this invention has been explained beyond other operation gestalten, as for this invention, it is needless to say that it can carry out in the mode which becomes various within limits which are not limited to such an operation gestalt at all, and do not deviate from the summary of this invention.

[0101] For example, although the direct replica method is adopted with the above-mentioned 1-3rd operation gestalt as an approach of forming pattern 12a of an electrode in the front face of green sheet 10a, it is not limited to this but the indirect replica method which forms electrode pattern 12a indirectly through one or more sorts of middle media may be adopted. The more perfect imprint of electrode pattern 12a is attained by using the indirect replica method which electrode pattern 12a is not directly imprinted [replica method] on the front face of green sheet 10a, but it imprints [replica method] to the middle medium (illustration abbreviation) which once has high reinforcement, such as paper, and makes the front face of green sheet 10a imprint said electrode pattern 12a using this.

[0102] Moreover, application of the continuation processing method which carries out nip to the ceramic green sheet which produced the member for a metal membrane imprint using the long base, and was similarly produced by the long picture in this invention with a pressure roll in superposition and a conveyance process is also possible. In this case, the productivity of laminating ceramic electronic parts can be improved further.

[0103] Moreover, although the main application of the member for a metal membrane imprint of this invention is formation of the metal internal electrode of laminating ceramic electronic parts, such as a stacked type ceramic condenser, it is applicable to other applications including the process which imprints the patternized metal membrane which was formed by the thin film forming method. For example, the member for a metal membrane imprint concerning this invention can be used for formation of the external electrode

of laminating ceramic electronic parts, formation of the antenna pattern for noncontact IC cards, etc.

[0104]

[Example] Hereafter, although this invention is explained based on a still more detailed example, this invention is not limited to these examples.

[0105] Nb foil (20 micrometers in thickness) containing Zr of 11 % of the weight of examples was prepared as a base.

[0106] After insulating one side of this base extensively, it was immersed into the sulfuric acid of concentration 1 convention, and anode plate electrolysis processing was performed by electrical-potential-difference 15V. By processing for 2 minutes, the current would not flow mostly and the field after processing presented brown. After washing and drying, it left opening of a desired pattern configuration to the anodizing side, plating resist of toluene fusibility was printed by the thickness of 10 micrometers, and it dried.

[0107] It is immersed in the sulfamic acid nickel-plating bath which consists of nickel amiosulfonate 300 g/L, nickel bromide 5 g/L, way acid 30 g/L, and naphthalene disulfon acid sodium 0.5 g/L as a stress reducer after being immersed in the acid ****-ized ammonium solution of 5 % of the weight of concentration and activating the base after anodizing, and they are C, pH4.5, and cathode-current-density 0.5 A/dm² the temperature of 50 degrees. Plating processing was performed for 6 minutes and the nickel film was deposited in the anodizing side of a base.

[0108] When asked for the thickness of the nickel film by the fluorescence-X-rays thickness gage, it was an average of 0.5 micrometers.

[0109] Brush washing of the base after nickel film formation was carried out using toluene, and plating resist was removed completely.

[0110] Then, it was immersed into the acrylic ester emulsion (the product made from Japanese NSC, YODOZORU AD 93, the diameter of an emulsion = 0.1 micrometers, glass transition point = -10-degreeC, anion type) which prepared nonvolatile matter concentration 3% of the weight, and prepared pH to 7.0, and the glue line which performs anion electrodeposition processing for 60 seconds on the electrical potential difference of 10V, and consists of acrylic ester resin was formed.

[0111] except for the part in which the nickel film is formed — a glue line — not depositing — weight augend to the thickness — asking — a place — 0.6 micrometers — it was .

[0112] In this way, a filter paper (No5C) is set on the obtained nickel film which was patternized in which the glue line was formed at superposition and 25-degreeC, for imprint nature evaluation, and it is 20kg/cm². The base was removed immediately after pressurizing by the pressure. The nickel film was imprinted without lack on the front face of a filter paper, and fluff of a filter paper was not accepted, either.

[0113] Resist printing and nickel-plating processing were performed like the example 1 except having not performed anodizing of example of comparison 1 base. Subsequently, after performing anion electrodeposition processing of acrylic ester resin, brush washing removed the resist using toluene.

[0114] When observed under the microscope, the pattern with which survival of a resist layer was accepted in the perimeter of a nickel film pattern, and it lacks some angles was also accepted.

[0115] Although the imprint itself was possible when the metal membrane imprint trial to a filter paper was performed on the same conditions as an example 1, fluff was accepted in the filter paper around a nickel film pattern.

[0116] Anodizing, resist printing, nickel-plating processing, resist removal processing, acrylic ester resin electrodeposition processing, and the metal membrane imprint trial to a filter paper were performed like the example 1 except having used Ta plate (100 micrometers in thickness) of 99.99% of example 2 purity as a base.

[0117] Although the anodizing side was presenting purple, other than the part in which the nickel film is formed, the glue line was not formed like the case where Nb is used, and the problem was not generated on the occasion of the imprint of the metal membrane to a filter paper.

[0118] As plating resist, it leaves opening of a predetermined pattern and silicone RTV rubber (Shin-etsu silicone KE44W) is screen-stenciled, in ordinary temperature, it was left in the foil which uses as a principal component Nb which performed anodizing as well as example 3 example 1 for 24 hours, and it was stiffened.

[0119] Although silicone thickness set to an average of 2 micrometers by adjustment of printing conditions, (referring to [which is shown in drawing 9 (B)] the sign 32a) was accepted at least for the concave heights equivalent to the remains of a mesh of a screen.

[0120] After performing activation and nickel-plating processing like an example 1, anion electrodeposition processing of acrylic ester resin was performed with the silicone film left, and the metal membrane imprint trial to a filter paper was performed.

[0121] The glue line was not formed other than the part in which the nickel film is formed, and problems, such as fluff of a filter paper and exfoliation of the silicone film, were not generated on the occasion of the imprint of the metal membrane to a filter paper.

[0122] The silicone film with an average thickness of 2 micrometers was formed in the foil which uses Nb [not continuing not performing example of comparison 2 anodizing] as a principal component like the example 3, and activation, nickel-plating processing, anion electrodeposition processing of acrylic ester [having left the silicone film] resin, and the metal membrane imprint trial to a filter paper were performed like the example 3.

[0123] When observed under the microscope, the glue line 24 (refer to the dotted line of sign 32a shown in drawing 9 (C)) deposited at least in the concave heights equivalent to the remains of a mesh of a screen, and fluff of a grid-like filter paper and exfoliation of the silicone film occurred on the occasion of the imprint of the metal membrane to a filter paper.

[0124] One side was insulated like example 4 example 1, and the nickel film was deposited on these conditions using the plating bath of an example 1 and this presentation in the whole anodizing side of Nb base containing 1% of the weight of Zr which carried out anodizing of the other sides.

[0125] The etching resist of alkali fusibility was screen-stenciled by the predetermined pattern on the front face after nickel film formation, and it dried on it.

[0126] Dissolution removal of the nickel film immersed and exposed to the etching reagent of ferric-chloride 100 g/L was carried out, and, subsequently etching resist was removed by the lye of 50g of sodium carbonates, and L.

[0127] Then, the glue line which performs anion electrodeposition processing like an example 1, and consists of acrylic ester resin was formed.

[0128] In addition to the part in which the nickel film is formed, the glue line did not deposit but its imprint nature to a filter paper as well as an example 1 was good.

[0129]

[Effect of the Invention] It can imprint on the front face of the imprint object concerned more stably, without destroying the imprint object which is [green sheet] easy to break the pattern of a very thin and uniform metal membrane, without producing a poor imprint partially according to the member for a metal membrane imprint concerning this invention, as explained above.

[0130] Moreover, according to the manufacture approach of the member for a metal membrane imprint concerning this invention, such a member for a metal membrane imprint can be manufactured by very easy and low cost. About plating processing, it does not become a failure especially, but since the anodized film which has a resist operation only to anion electropainting can be formed, the glue line by anion electropainting can be formed only in the metal membrane front face patternized also in the condition without the resist layer by printing etc., or the condition that only the thin resist layer which has nonuniformity in insulation exists, and the about 1-micrometer very thin member for a metal membrane imprint can be offered.

[0131] Furthermore, since the member for a metal membrane imprint of a configuration of having mentioned above is used according to the manufacture approach of the laminating ceramic electronic parts concerning this invention, thickness is thinly uniform and laminating ceramic electronic parts with an internal electrode with few defects can be manufactured by very easy and low cost.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] some stacked type ceramic condensers which drawing 1 requires for 1 operation gestalt of this invention — it is a fracture sectional view.

[Drawing 2] Drawing 2 is the top view of a stacked type ceramic condenser.

[Drawing 3] Drawing 3 is the perspective view of the green sheet used for the manufacture process of the capacitor shown in drawing 1 and drawing 2.

[Drawing 4] Drawing 4 is the perspective view showing an example of the member for a metal membrane imprint.

[Drawing 5] Drawing 5 is a sectional view which meets the V-V line shown in drawing 4.

[Drawing 6] Drawing 6 is process drawing for explaining an example of the manufacture approach of the member for a metal membrane imprint concerning this invention.

[Drawing 7] Drawing 7 is the perspective view showing an example of the member for a metal membrane imprint.

[Drawing 8] Drawing 8 is a sectional view in alignment with VIII-VIII shown in drawing 7.

[Drawing 9] Drawing 9 is process drawing for explaining an example of the manufacture approach of the member for a metal membrane imprint concerning this invention.

[Drawing 10] Drawing 10 is process drawing for explaining an example of the manufacture approach of the member for a metal membrane imprint concerning this invention.

[Description of Notations]

2 — Stacked type ceramic condenser

4 — Capacitor element pack

6 — The 1st terminal electrode

8 — The 2nd terminal electrode

10 — Dielectric layer

10a— Green sheet

12 — The 1st internal electrode layer

12a— Pattern

14 — The 2nd internal electrode layer

14a— Pattern

20 — Base

20a— Oxide film on anode

22 — Metal membrane

24 — Glue line

30, 30a, 30b— Member for a metal membrane imprint

32 and 32a— Plating-resist layer

32b— Etching-resist layer

34 — Opening

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-60528
(P2001-60528A)

(43) 公開日 平成13年3月6日 (2001.3.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 G 4/12	3 6 4	H 0 1 G 4/12	3 6 4 5 E 0 0 1
	3 5 2		3 5 2 5 E 0 8 2
	3 6 1		3 6 1
C 2 5 D 1/00	3 8 1	C 2 5 D 1/00	3 8 1
11/02		11/02	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-235338

(22) 出願日 平成11年8月23日 (1999.8.23)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 宮下 正孝

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外1名)

最終頁に続く

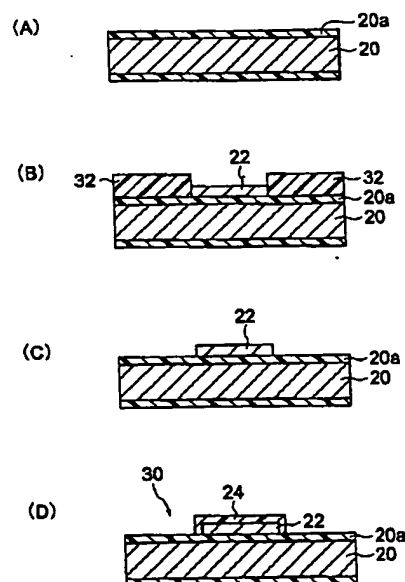
(54) 【発明の名称】 金属膜転写用部材、その製造方法および積層セラミック電子部品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 部分的に転写不良を生じることなく極めて薄くかつ均一な金属膜のパターンを、グリーンシートなどの壊れやすい転写対象物を破壊することなく、より安定的に当該転写対象物の表面に転写することができる金属膜転写用部材を、極めて容易かつ低コストで製造することができる金属膜転写用部材の製造方法を提供する。

【解決手段】 パルプ金属を主成分とする導電性基体20の表面に陽極酸化処理により陽極酸化膜20aを形成する工程と、前記導電性基体20の陽極酸化膜20a側表面に所定パターンの開口部を持つめっきレジスト層32を形成する工程と、前記所定パターンの開口部内に電解めっき法により金属膜22を形成する工程と、前記金属膜22の表面にアニオン電着塗装法により熱可塑性有機高分子を含む接着層24を形成する工程とを有する。

図 6



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極酸化膜が形成してあるバルブ金属を主成分とする導電性基体と、

前記基体の陽極酸化膜側表面に電解めっき法により形成された所定パターンの金属膜と、

前記金属膜の表面にアニオン電着塗装法により形成された熱可塑性有機高分子を含む接着層とを有する金属膜転写用部材。

【請求項2】 前記導電性基体が、NbまたはTaを主成分とすることを特徴とする請求項1記載の金属膜転写用部材。

【請求項3】 前記接着層に含まれる熱可塑性有機高分子が、アクリル系樹脂またはアクリル共重合系樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載の金属膜転写用部材。

【請求項4】 前記陽極酸化膜の厚みが、50～1000nmであることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の金属膜転写用部材。

【請求項5】 前記接着層の厚みが、0.1～10μmであることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の金属膜転写用部材。

【請求項6】 前記金属膜の厚みが、0.1～30μmであることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の金属膜転写用部材。

【請求項7】 バルブ金属を主成分とする導電性基体の表面に陽極酸化処理により陽極酸化膜を形成する工程と、

前記導電性基体の陽極酸化膜側表面に所定パターンの開口部を持つめっきレジスト層を形成する工程と、

前記所定パターンの開口部内に電解めっき法により金属膜を形成する工程と、

前記金属膜の表面にアニオン電着塗装法により熱可塑性有機高分子を含む接着層を形成する工程とを有する金属膜転写用部材の製造方法。

【請求項8】 前記接着層形成工程前に、前記めっきレジスト層を除去する工程を有する請求項7記載の金属膜転写用部材の製造方法。

【請求項9】 バルブ金属を主成分とする導電性基体の表面に陽極酸化処理により陽極酸化膜を形成する工程と、

前記導電性基体の陽極酸化膜側表面に電解めっき法により金属膜を形成する工程と、

前記金属膜の表面に所定パターンのエッチングレジスト層を形成する工程と、

前記金属膜の露出部分をエッチングにより除去する工程と、

前記エッチングレジスト層を除去する工程と、

前記金属膜の表面にアニオン電着塗装法により熱可塑性有機高分子を含む接着層を形成する工程とを有する金属膜転写用部材の製造方法。

【請求項10】 前記陽極酸化処理を、前記アニオン電着塗装の電着電圧以上の処理電圧において行うことを特徴とする請求項7～9の何れかに記載の金属膜転写用部材の製造方法。

【請求項11】 陽極酸化膜が形成してあるバルブ金属を主成分とする導電性基体の陽極酸化膜側表面に所定パターンで形成された金属膜の表面にアニオン電着塗装法により熱可塑性有機高分子を含む接着層が形成されている金属膜転写用部材から、焼成後にセラミック焼結体となるグリーンシートの表面に、直接または1種以上の中間媒体を介して間接的に、所定パターンの金属膜を転写する工程と、

前記所定パターンの金属膜が転写されたグリーンシートを、他のグリーンシートと共に積層する工程と、積層されたグリーンシートを焼成する工程とを有する積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項12】 前記焼成工程前に、積層されたグリーンシートを切断する工程を有する請求項11記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主として、金属内部電極を持つ積層セラミック電子部品の製造に用いられる金属膜転写用部材、その製造方法および積層セラミック電子部品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化や省資源の観点から、積層セラミック電子部品の小型化、特に積層セラミックコンデンサにおいては、薄層・多層化による大容量化が急速に進展しており、内部電極についても、より薄く均一で欠陥の少ないものが必要とされている。

【0003】積層セラミック電子部品の内部電極の形成方法は、金属粉末と有機結合剤からなる金属ペーストをスクリーン印刷によりセラミックグリーンシートに印刷する方法によるのが一般的である。

【0004】しかしながら、従来のスクリーン印刷法では、原料金属粒子の粒子サイズまたはスクリーンの厚さなどにより薄層化に限界があり、また電極が粒子の焼結によって形成されることから、薄層化するほど電極が不連続となりやすいという問題がある。

【0005】そこで、各種薄膜形成法により形成された金属膜を用いて内部電極を構成するセラミック積層電子部品の製造方法が提案されている。たとえば、特公平7-54780号公報、特開平4-314876号公報、特開平8-115847号公報で提案されている製造方法は、シリコンコートなどの剥離処理を施した合成樹脂よりなるキャリアフィルム上に、真空製膜法または、真空製膜法と湿式めっき法とにより作成した金属膜を、熱圧着によりセラミックグリーンシートへ転写するとい

うものである。また、特開平6-231999号公報、

特開平10-125556号公報、特開平10-208980号公報で提案されている製造方法は、合成樹脂よりなるキャリアフィルム上に、無電解めっき法により作成した金属膜を、熱圧着または熱転写法により、セラミックグリーンシートへ転写するというものである。

【0006】しかしながら、接着性がほとんどない純金属膜を、一般に有機結合剤の含有量が少ないセラミックグリーンシートに欠陥なく転写するのは困難であり、前述の公知技術においては、概ね50°C以上への加熱、および20kg/cm²以上の加圧が必要とされている。この場合、所定の温度に加熱し、また所定の圧力に加圧するためには、一定の時間が必要とされるので生産性が低く、また、加熱手段を備えた高圧を発生するプレス機が必要とされ、設備コストが高くなるという問題点があった。

【0007】生産性を向上し、設備コストも低減する手段としては、別の基体上に形成されたパターン化された金属膜上に接着層を形成し、常温かつ低圧でセラミックグリーンシートに直接に、あるいは中間媒体を経由して間接的に転写することが考えられる。この方法において、金属膜の転写対象物であるセラミックグリーンシートあるいは中間媒体を破壊しないようにするためには、前記接着層は、パターン化された金属膜の表面のみに形成されていることが必要である。何故ならば、パターン化された金属膜以外の基体表面にも接着層が形成されていれば、転写対象物と基体そのものとが接着してしまうからである。

【0008】しかしながら、このような必要条件を満足する接着層を、通常の塗布法あるいは印刷法によって形成することは困難である。

【0009】このような、パターン化された金属膜の表面のみに形成された接着層を得る手段として、本願発明者はすでに、金属に均一な塗膜を形成するために、一般に用いられている電着塗装法を応用することを提案している（特願平11-141434号）。すなわち、この発明は、平滑な表面を持つ基体上に、薄膜形成法によってパターン化された金属膜を形成し、該金属膜の表面のみに、電着塗装法によって少なくとも熱可塑性有機高分子を含む接着層を形成することにより、常温かつ低い圧力で転写可能な転写用金属膜を構成するというものである。

【0010】特に、導電性基体上に所定の形状の開口部を持つめっきレジスト層を形成した後、電解めっき法によって金属膜を形成し、電着塗装法によって接着層を形成する場合には、高価な真空装置やパラジウム触媒を使用する必要がなく、処理の連続化も容易となる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記電解めっき法と電着塗装法の組み合わせによる方法では、パターンを形成するためのめっきレジスト層が存在する

ことから、厚さが1μm以下の極めて薄い金属膜および接着層を形成する場合、次のような問題が発生する場合がある。

【0012】形成される金属膜および接着層の厚さに比較してめっきレジスト層の厚さが厚い場合には、めっきレジスト層を存在させたままの状態では転写が困難なため、有機溶剤、酸またはアルカリ溶液などの剥離液を用いてレジスト層を除去した後に転写用途に供する必要がある。ところが、剥離液でレジスト層を除去する際に電着塗装法により形成された接着層が溶解もしくは膨潤したり、または剥離されたレジスト層成分が接着層に再付着するなどの不都合が発生し、部分的な転写不良を生じる場合がある。

【0013】これに対し、めっきレジスト層を存在させたまま金属膜を転写可能とするために、めっきレジスト層の厚さを1~3μmと極めて薄くした場合には、10V以上の比較的高電圧で形成される電着塗装法による接着層が、めっきレジスト層のうち部分的に薄く、絶縁性の低い部分にも析出する場合があり、この部分も転写対象物に接着してしまうことから、転写対象物を破壊する場合がある。

【0014】本発明の第1の目的は、こうした従来技術の問題点を解決し、部分的に転写不良を生じることなく極めて薄くかつ均一な金属膜のパターンを、グリーンシートなどの壊れやすい転写対象物を破壊することなく、より安定的に当該転写対象物の表面に転写することができる金属膜転写用部材を提供することにある。

【0015】本発明の第2の目的は、このような金属膜転写用部材を、極めて容易かつ低コストで製造することができる金属膜転写用部材の製造方法を提供することにある。本発明の第3の目的は、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミック電子部品を表現することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願発明者は、電解コンデンサの製造に用いられているいわゆるバルブ金属の陽極酸化処理に着目し、種々の金属について検討した結果、特定の金属を陽極酸化処理して基体として用いた場合に、基体を陰極として電解する電解めっきによる金属の析出は可能であるが、基体を陽極として電解するアニオン電着塗装による接着層の析出が不可能となることを見出し、本発明に到達した。

【0017】(1)本発明に係る金属膜転写用部材は、陽極酸化膜が形成してあるバルブ金属を主成分とする導電性基体と、前記基体の陽極酸化膜側表面に電解めっき法により形成された所定パターンの金属膜と、前記金属膜の表面にアニオン電着塗装法により形成された熱可塑性有機高分子を含む接着層とを有する。

【0018】前記導電性基体は、陽極酸化処理に使用で

きる処理液や電解めっき処理液の選択の自由度が大きいこと、比較的安価であること、冷間圧延によって長尺の薄い箔が得られることなどから、NbまたはTaを主成分とすることが好ましい。

【0019】前記接着層に含まれる熱可塑性有機高分子は、アクリル系樹脂またはアクリル共重合系樹脂であることが好ましい。

【0020】本発明において、基体の具体的形状は特に限定されないが、シート状であることが好ましい。また、基体の表面は平滑であることが好ましい。

【0021】前記陽極酸化膜の厚みは、好ましくは50～1000nm、さらに好ましくは100～500nmである。

【0022】前記接着層の厚みは、特に限定されないが、好ましくは0.1～10μm、さらに好ましくは0.1～1μmである。また、金属膜の厚みも、特に限定されないが、好ましくは0.1～30μm、さらに好ましくは0.1～1.5μmである。

【0023】(2)本発明の第1の観点に係る金属膜転写用部材の製造方法は、バルブ金属を主成分とする導電性基体の表面に陽極酸化処理により陽極酸化膜を形成する工程と、前記導電性基体の陽極酸化膜側表面に所定パターンの開口部を持つめっきレジスト層を形成する工程と、前記所定パターンの開口部内に電解めっき法により金属膜を形成する工程と、前記金属膜の表面にアニオン電着塗装法により熱可塑性有機高分子を含む接着層を形成する工程とを有する。

【0024】前記接着層形成工程前に、前記めっきレジスト層を除去する工程を有することが好ましい。

【0025】本発明の第2の観点に係る金属膜転写用部材の製造方法は、バルブ金属を主成分とする導電性基体の表面に陽極酸化処理により陽極酸化膜を形成する工程と、前記導電性基体の陽極酸化膜側表面に電解めっき法により金属膜を形成する工程と、前記金属膜の表面に所定パターンのエッチングレジスト層を形成する工程と、前記金属膜の露出部分をエッチングにより除去する工程と、前記エッチングレジスト層を除去する工程と、前記金属膜の表面にアニオン電着塗装法により熱可塑性有機高分子を含む接着層を形成する工程とを有する。

【0026】本発明において用いられる導電性基体は、たとえばバルブ金属の板や箔、またはこれらが実質的に剥離しないように、ポリエチレンテレフタレートやポリプロピレンなどの絶縁性基体の表面に形成またはラミネートされた複合基体の何れであってもよい。

【0027】導電性基体に陽極酸化膜を形成する陽極酸化処理は、前記アニオン電着塗装の電着電圧以上の処理電圧で行われることが好ましい。

【0028】(3)本発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法は、陽極酸化膜が形成してあるバルブ金属を主成分とする導電性基体の陽極酸化膜側表面に所定

ターンで形成された金属膜の表面にアニオン電着塗装法により熱可塑性有機高分子を含む接着層が形成されている金属膜転写用部材から、焼成後にセラミック焼結体となるグリーンシートの表面に、直接または1種以上の中間媒体を介して間接的に、所定パターンの金属膜を転写する工程と、前記所定パターンの金属膜が転写されたグリーンシートを、他のグリーンシートと共に積層する工程と、積層されたグリーンシートを焼成する工程とを有する。

【0029】前記中間媒体としては、特に限定されず、たとえば、濾紙やケント紙などの紙、ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、キュブラまたはレーヨン製などの不織布などを挙げることができる。中でも、水による伸縮の少ない合成樹脂製不織布が好ましい。

【0030】前記焼成工程前に、積層されたグリーンシートを切断する工程を有することが好ましい。

【0031】

【作用】電気化学便覧(丸善)によれば、Al、Ti、Nb、Ta、Zr、Hfなどの金属は、バルブ金属あるいは弁金属と呼ばれている。この名は、特定の処理液中でこれらの金属を陽極として電解することにより生成されるバリエー型陽極酸化膜が、カソード電流は流すが、アノード電流は通さない、すなわち弁作用を示すことに由来する。

【0032】すなわち、これらバルブ金属のバリエー型陽極酸化膜は、基体を陰極として処理を行う電解めっきに対してはレジスト作用を示さず、基体を陽極として処理を行うアニオン電着塗装に対してはレジスト作用を示すことになる。

【0033】このことから、これらの金属を陽極酸化処理した後に、電解めっき法とアニオン電着塗装法によって接着層を持つパターン化された転写用金属膜を製造するための基体として用いた場合には、次に示す3つの利点を有する。

【0034】第1に、電着塗装法による接着層形成前にめっきレジスト層を除去しても、陽極酸化膜がアニオン電着塗装法に対してレジスト作用を示すため、パターン化された金属膜上のみに接着層を形成することができる。したがって、めっきレジスト層が厚い場合に必要となるめっきレジスト層の剥離操作に起因する接着層の損傷または汚染を回避することができる。

【0035】第2に、めっきレジスト層を存在させたまま転写用途に供するために、めっきレジスト層の厚さを極端に薄くした場合でも、陽極酸化膜がアニオン電着塗装法に対してレジスト作用を示すため、めっきレジスト層の絶縁性が不足している部位(特に厚みが薄い部分)に接着層が析出することを防止することができる。

【0036】第3に、基体全面に形成した金属膜上に、所定形状のエッチングレジスト層を形成し、露出した金属膜をエッチングした後、エッチングレジスト層を除去

する手法で作成したパターン化された金属膜の場合においても、陽極酸化膜がアニオン電着塗装法に対してレジスト作用を示すため、パターン化された金属膜上のみに接着層を形成することができる。

【0037】すなわち、本発明に係る金属膜転写用部材によれば、部分的に転写不良を生じることなく極めて薄くかつ均一な金属膜のパターンを、グリーンシートなどの壊れやすい転写対象物を破壊することなく、より安定的に当該転写対象物の表面に転写することができる。

【0038】また、本発明に係る金属膜転写用部材の製造方法では、このような金属膜転写用部材を、きわめて容易且つ低コストで製造することができる。

【0039】本発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法では、上述した構成の金属膜転写用部材を用いるので、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミック電子部品の、きわめて容易且つ低コストで製造することができる。

【0040】積層セラミック電子部品としては、特に限定されないが、積層セラミックコンデンサ、圧電素子、チップインダクタ、チップバリスタ、チップサーミスタ、チップ抵抗、その他の表面実装（SMD）チップ型電子部品が例示される。

【0041】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの一部破断断面図、図2は積層セラミックコンデンサの平面図、図3は図1および図2に示すコンデンサの製造過程に用いるグリーンシートの斜視図、図4は金属膜転写用部材の一例を示す斜視図、図5は図4に示すV-V線に沿う断面図、図6は本発明に係る金属膜転写用部材の製造方法の一例を説明するための工程図、図7は金属膜転写用部材の一例を示す斜視図、図8は図7に示すVIII-VIIIに沿う断面図、図9および図10はともに本発明に係る金属膜転写用部材の製造方法の一例を説明するための工程図である。

【0042】第1実施形態

本実施形態では、積層セラミック電子部品として、図1および図2に示す積層セラミックコンデンサ2を例示し、その構造および製造方法について説明する。

【0043】まず、積層セラミックコンデンサの構造を説明する。図1および図2に示すように、積層セラミックコンデンサ2は、コンデンサ素体4と、第1端子電極6と第2端子電極8とを有する。コンデンサ素体4は、誘電体層10と、第1内部電極層12と、第2内部電極層14とを有し、誘電体層10の間に、第1内部電極層12と第2内部電極層14とが交互に積層してある多層構造を持つ。各第1内部電極層12の一端は、コンデンサ素体4の第1端部4aの外側に形成してある第1端子電極6の内側に対して電気的に接続してある。また、各第2内部電極層14の一端は、コンデンサ素体4の第2

端部4bの外側に形成してある第2端子電極8の内側に対して電気的に接続してある。

【0044】本実施形態では、内部電極層12および14は、後述する金属膜22（図4参照）を誘電体グリーンシートに転写して形成され、金属膜22と同じ材質で構成されるが、その厚みは、焼成による水平方向の収縮分だけ金属膜22よりも厚くなる。

【0045】誘電体層10の材質は、特に限定されず、たとえばチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムおよび／またはチタン酸バリウムなどの誘電体材料で構成される。各誘電体層10の厚みは、特に限定されないが、数 μm ～数百 μm のものが一般的である。

【0046】端子電極6および8の材質も特に限定されないが、通常、銅や銅合金、ニッケルやニッケル合金などが用いられるが、銀や銀とパラジウムの合金なども使用することができる。端子電極6および8の厚みも特に限定されないが、通常10～50 μm 程度である。

【0047】このような積層型セラミックコンデンサ2の形状やサイズは目的や用途に応じて適宜決定すればよい。積層セラミックコンデンサ2が直方体形状の場合は、通常、0.6～3.2mm×0.3～1.6mm×0.1～1.2mm程度である。

【0048】次に、積層セラミックコンデンサの製造に用いる金属膜転写用部材について説明する。図4および図5に示すように、本実施形態に係る金属膜転写用部材30は、背面を絶縁被覆してあるシート状導電性基体20の表面に、陽極酸化処理による絶縁性の陽極酸化膜20aが形成してある。陽極酸化膜20aの表面には、剥離可能なように金属膜22が所定パターンで形成してある。金属膜22の表面には、アニオン電着塗装法により形成された接着層24が積層してある。

【0049】本実施形態では、導電性基体20として、NbまたはTaの板を用いている。NbまたはTaは、フッ素化合物の溶液以外には溶解しないため、陽極酸化および電解めっきの処理液として種々のものを選択できるとともに、冷間圧延による加工が可能のため、長尺の箔状基体を用意することができ、また、ZrおよびHfと比較した場合には安価である。なお、導電性基体20の表面粗さは、形成する金属膜の厚さと比較して十分に小さいことが望ましい。導電性基体20の厚みは、10～100 μm 程度とすればよい。

【0050】基体20の表面に陽極酸化膜20aを形成する陽極酸化処理は、たとえば、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸などの無機酸あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機アルカリ、あるいはこれらの塩の水溶液の中で、基体20を陽極にして電解処理することによって行うことができる。これらの水溶液の中でも、電解中の有害ガスやミストの発生が少なく、処理後の洗浄性が良好で、廃水処理が容易な硫酸または硫酸塩の水溶液が特に好適である。

【0051】なお、本実施形態のNbまたはTaを基体とした場合はフッ素化合物の溶液、Tiを基体とした場合は硫酸または硫酸塩溶液、Alを基体とした場合は強酸性あるいは強アルカリ性溶液は、それぞれ形成される陽極酸化膜または基体そのものを溶解してしまうため、バリアー型陽極酸化膜を形成することができず好ましくない。

【0052】電解処理は、電解電流がほぼ流れなくなるまで行えば良く、処理時間は1～5分間程度である。

【0053】処理後の基体表面は、処理電圧に依存して特有の色を呈し、たとえばNb箔を30Vで処理した場合には、均一な淡青色となる。

【0054】このような陽極酸化膜20aの厚さD3は、好ましくは50～1000nmである。陽極酸化膜20aの厚さがあまりに薄いと、後工程でのアニオン電着塗装に対するレジスト効果が十分でなく、基体20の陽極酸化膜20aの表面にも接着層24が形成されるおそれがある。また、陽極酸化膜20aの厚さがあまりに厚いと、電解めっき法による金属膜22の形成が困難になる傾向がある。

【0055】陽極酸化膜20aの表面にパターン化した金属膜22を形成する方法としては、たとえば図6(A)～(B)に示すように、予め所望のパターン形状の開口部を有するめっきレジスト層32を、基体20の陽極酸化膜20aの表面に形成した後、電解めっき法により金属膜22を形成する。

【0056】図6(B)に示すめっきレジスト層32は、本実施形態では、感光性レジストを全面に塗布し、所定のパターンのマスクを介して露光した後、現像するいわゆるフォトリソ法を用いて形成してある。

【0057】めっきレジスト層32の材質は、金属膜22を形成するのに用いられるめっき液の種類に応じて適宜選択すれば良い。めっきレジスト層32の厚さは、1～30μm程度とすれば良い。

【0058】電解めっき法により形成する金属膜22の厚さD1(図5参照)は、用途に応じて適宜設定することができるが、たとえば薄層化が要求されるセラミック積層コンデンサの内部電極用としては、0.1～1.5μm程度とすれば良い。

【0059】金属膜22の組成に関しては、制限はないが、セラミック積層電子部品の内部電極用としては、Ag, Cu, Pd, Niなどの金属もしくはこれらの合金とすれば良く、表面性/結晶性/内部応力の調整等の目的で添加される各種添加剤に由来するP, B, S, Cなどの元素を含んでいても良い。

【0060】金属膜22は、単一の層から構成されていても良く、あるいは2以上の組成の異なる金属膜から構成されていても良い。

【0061】金属膜22を形成する際の電解めっき浴としては、たとえばニッケル金属膜を製膜する場合は、硫

酸ニッケル、塩化ニッケル、ほう酸を主成分とするいわゆるワット浴、スルファミン酸ニッケル、臭化ニッケル、ほう酸を主成分とするスルファミン酸浴が、また、銅金属膜を製膜する場合はピロリン酸銅、ピロリン酸カリウムを主成分とするいわゆるピロ銅浴等の広く使われているめっき浴が使用できる。また、上記主成分以外に、応力調整剤、界面活性剤、レベルング剤等の添加剤を含んでいても良い。

【0062】金属膜22の表面に、アニオン電着塗装法による熱可塑性有機高分子を含む接着層24を形成するに際し、本実施形態では、図6(C)に示すようにめっきレジスト層32を剥離液を用いて除去する。前記接着層24の形成に先立って、めっきレジスト層32を除去する場合には、剥離液の選定について接着層24への悪影響を考慮する必要はなく、めっきレジスト層32に対する影響のみを考慮して有機溶剤、酸、アルカリ溶液等の中から選択すれば良い。

【0063】そして、図6(D)に示すように、金属膜22の表面に、アニオン電着塗装法による熱可塑性有機高分子を含む接着層24を形成する。

【0064】金属膜22の表面に接着層24を形成するには、有機高分子エマルジョンまたは溶液中に基体20を浸漬し、金属膜22を陽極として電解処理することにより行うことができる。

【0065】有機高分子エマルジョンまたは溶液としては、エポキシ系、アクリル系、酢酸ビニル系、アクリル共重合系等が利用可能であるが、セラミック積層体を焼成する際の熱分解性も考慮すると、アクリル系またはアクリル共重合系の中から、陽極電解によって析出可能なものを選択するのが望ましい。

【0066】また、金属膜厚と同等以下の薄さの厚みD2(図5参照)を持つ接着層24を形成するためには、エマルジョンの粒径または分子量が十分小さいものを選択することが望ましい。

【0067】接着層24の厚さD2(図5参照)は、パターン化された金属膜22の厚さD1(図5参照)と同等以下とするのが望ましいが、これは電着電圧の設定により制御することができる。電着塗装では、印加電圧に応じた厚みの絶縁膜が金属の表面に形成された段階で、絶縁膜の成長が停止するからである。なお、前記有機高分子エマルジョンまたは溶液には、通常の電着塗装法と同様に、必要に応じて有機/無機の顔料等を添加することもでき、接着層の着色あるいはセラミック積層電子部品におけるセラミック層と金属膜との密着性改善、金属膜の酸化防止等の効果を持たせることも可能である。

【0068】本実施形態に係る金属膜転写用部材30は、絶縁性の陽極酸化膜20aが形成してある導電性基体20を用いることとしてあるので、電着塗装法による接着層24を形成する前にめっきレジスト層32を除去しても、陽極酸化膜20aがアニオン電着塗装法に対し

てレジスト作用を示す。このため、パターン化された金属膜22上のみに接着層24を形成することができる。したがって、めっきレジスト層32の厚みが厚い場合に必要となるめっきレジスト層32の剥離操作に起因する接着層24の損傷または汚染を回避することができる。

【0069】次に、積層セラミックコンデンサ2の製造方法を説明する。積層型セラミックコンデンサ2は、たとえば上述した金属膜転写用部材30などを用いて、以下のようにして製造することができる。

【0070】まず、誘電体層用ペーストを準備する。誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練して得られた有機溶剤系ペースト、または水溶性溶剤系ペーストで構成される。誘電体原料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、混合して用いることができる。

【0071】有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものであり、有機ビヒクルに用いられるバインダとしては、特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂などの通常の各種バインダが用いられる。また、有機溶剤も特に限定されず、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエンなどの有機溶剤が用いられる。

【0072】また、水溶性溶剤系ペーストに用いられる水溶性溶剤としては、水に水溶性バインダ、分散剤などを溶解させた溶剤が用いられる。水溶性バインダとしては特に限定されず、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、水溶性アクリル樹脂、エマルジョンなどが用いられる。

【0073】上述した各ペーストの有機ビヒクルの含有量は特に限定されず、通常の含有量、たとえばバインダは1~5重量%程度、溶剤は10~50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には必要に応じて各種分散剤、可塑剤、ガラスフリット、絶縁体などから選択される添加物が含有されても良い。

【0074】次に、この誘電体層用ペーストを用いて、ドクターブレード法などにより、図3に示すグリーンシート10aを形成する。次に、グリーンシート10aの表面に、図1に示す内部電極12となる金属膜のパターン12aを、転写法により形成する。また、別のグリーンシート10aの表面には、図1に示す内部電極14となる金属膜のパターン14aを、転写法により形成する。

【0075】金属膜のパターン12aおよび14aは、同様な転写法によりグリーンシート10aの表面に形成することができる。以下の説明では、グリーンシート10aの表面に電極のパターン12aを直接転写法により形成する方法について説明する。

【0076】ドクターブレード法などで形成した直後のグリーンシート10aは、通常、基材シート上に剥離可

能に積層してある。そのグリーンシート10aの表面に、図4および図5に示す金属膜転写用部材30を、接着層24がグリーンシート10aの表面に接触するように積層させ、両者を、常温にて、好ましくは0.5~20kg/cm²、さらに好ましくは0.5~10kg/cm²の圧力にて加圧する。

【0077】その結果、転写用部材30の表面に形成してある接着層24の作用により、所定パターン12aの金属膜22は、グリーンシート10a側に良好に接着し、基体20をグリーンシート10a側から剥がすことで金属膜が転写され、図3に示す金属膜のパターン12aが得られる。その他の金属膜のパターン14aも、同様にして転写法により形成することができる。

【0078】本実施形態に係る金属膜転写用部材30を用いることにより、グリーンシート10aなどの壊れやすい被転写部材の表面に、極めて薄くかつ均一な金属膜のパターン12aまたは14aを、常温および低圧で転写することができる。

【0079】その後、これらパターン12aおよび14aが形成されたグリーンシート10aを、必要に応じて何らパターンが形成されていないグリーンシート10aと共に複数枚積層し、切断線16に沿って切断することで焼成前グリーンチップを得る。

【0080】次に、このグリーンチップに対して脱バインダ処理および焼成処理を行う。脱バインダ処理は焼成前に行われ、通常の条件で行えばよいが、特に内部電極層の導電材としてニッケルやニッケル合金などの卑金属を用いる場合には、空気雰囲気において、昇温速度を5~300°C/時間、より好ましくは10~100°C/時間、保持温度を180~400°C、より好ましくは200~300°C、温度保持時間を0.5~24時間、より好ましくは5~20時間とする。

【0081】グリーンチップの焼成雰囲気は、金属膜の種類に応じて適宜決定すればよいが、導電材としてニッケルやニッケル合金などの卑金属を用いる場合には、焼成雰囲気の酸素分圧を 1×10^{-8} ~ 1×10^{-12} 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が低すぎると内部電極の導電材が異常焼結を起こして途切れてしまい、酸素分圧が高すぎると内部電極が酸化される傾向にある。また、焼成時の保持温度は1100~1400°C、より好ましくは1200~1380°Cである。この保持温度が低すぎると緻密化が不充分となり、保持温度が高すぎると内部電極の異常焼結による電極の途切れまたは内部電極材質の拡散により容量温度特性が悪化する傾向にある。

【0082】これ以外の焼成条件としては、昇温速度を50~500°C/時間、より好ましくは200~300°C/時間、温度保持時間を0.5~8時間、より好ましくは1~3時間、冷却速度を50~500°C/時間、より好ましくは200~300°C/時間とし、焼

成雰囲気は還元性雰囲気とすることが望ましく、雰囲気ガスとしてはたとえば窒素ガスと水素ガスとの混合ガスを加湿して用いることが望ましい。

【0083】還元性雰囲気中で焼成した場合は、コンデンサチップの焼結体にアニールを施すことが望ましい。上述した脱バインダ処理、焼成およびアニール工程において、窒素ガスや混合ガスを加湿するためには、たとえばウェッターなどを用いることができる。この場合の水温は5〜75℃とすることが望ましい。

【0084】以上のようにして、図1および図2に示すコンデンサ素体4が得られる。この得られたコンデンサ素体4の両端部に、端子電極6および8を形成すれば、積層セラミックコンデンサ2が得られる。

【0085】本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法では、上述した構成の金属膜転写用部材30を用いるので、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミックコンデンサ2を、きわめて容易且つ低コストで製造することができる。

【0086】第2実施形態

図7および図8に示すように、本実施形態に係る金属膜転写用部材30aは、背面を絶縁被覆してあるシート状導電性基体20の表面に、陽極酸化処理による絶縁性の陽極酸化膜20aが形成してあり、金属膜22の表面にアニオン電着塗装法により形成された接着層24が積層してある点では、上記第1実施形態と同様である。しかしながら、本実施形態では、陽極酸化膜20aの表面に、めっきレジスト層32aを残してある点で異なる。

【0087】本実施形態において、陽極酸化膜20aの表面にパターン化した金属膜22を形成する方法としては、まず、たとえば図9(A)に示すように、予め所望のパターン形状の開口部34を有するめっきレジスト層32aを、基体20の陽極酸化膜20aの表面に形成する。

【0088】本実施形態では、後述するようにレジスト層32を残したまま転写に供することとしてあるので、めっきレジスト層32aの厚さは、形成する金属膜22と接着層24との厚さの合計と同等以下の厚さとする必要がある。レジスト層32aが金属膜転写の邪魔にならないようにするためである。レジスト層32aの材質などは、第1実施形態におけるレジスト層32と同様である。このように、比較的薄いめっきレジスト層32aを形成するために、本実施形態では、スクリーン印刷法により、めっきレジスト層32aを陽極酸化膜20aの表面に形成してある。

【0089】次いで、図9(B)に示すように、開口部34(図9(A)参照)内に、電解めっき法により金属膜22を形成する。金属膜22の形成方法は、第1実施形態と同様である。

【0090】次いで、図9(C)に示すように、めっきレジスト層32aを除去することなく、金属膜22の表

面に、アニオン電着塗装法による熱可塑性有機高分子を含む接着層24を形成する。接着層24の形成方法は、第1実施形態と同様である。

【0091】以上の構成の図7および図8に示す金属膜転写用部材30aを用いて、第1実施形態と同様にして、積層セラミックコンデンサ2(図1および図2参照)を製造することができる。

【0092】本実施形態に係る金属膜転写用部材30aは、絶縁性の陽極酸化膜20aが形成してある導電性基体20を用いることとしてあるので、めっきレジスト層32の厚さを極端に薄くした場合でも、陽極酸化膜20aがアニオン電着塗装法に対してレジスト作用を示す。このため、めっきレジスト層32の絶縁性が不足している部位、たとえば厚みが薄い部分(図9(C)の点線部分参照)に接着層24が析出することを防止することができる。

【0093】第3実施形態

図10(E)に示すように、本実施形態に係る金属膜転写用部材30bは、図4および図5に示す上記第1実施形態に係る金属膜転写用部材30と同様の構造を有する。しかしながら、本実施形態では、金属膜転写用部材30bの製造方法、すなわち、陽極酸化膜20aの表面にパターン化した金属膜22を形成する方法が異なる。

【0094】本実施形態において、陽極酸化膜20aの表面にパターン化した金属膜22を形成する方法は、図10(A)〜(B)に示すように、基体20の陽極酸化膜20aの表面全面に電解めっき法により金属膜22を形成した後、所望のパターン形状を有するエッチングレジスト層32bを形成する。

【0095】エッチングレジスト層32bは、たとえばスクリーン印刷などにより形成することができる。エッチングレジスト層32bの材質は、特に限定されず、たとえばアルカリ可溶性の樹脂などから構成することができる。エッチングレジスト層32bの厚さは、1〜30μm程度とすれば良い。

【0096】次いで、図10(C)に示すように、エッチングレジスト層32bが積層されていない露出された金属膜を、たとえば塩化第二鉄、塩酸、界面活性剤などが所定割合で含有してあるエッチング液に浸漬させて、当該露出している金属膜を溶解除去する。

【0097】次いで、図10(D)に示すように、エッチングレジスト層32bをたとえば炭酸ナトリウムが溶解されているアルカリ液などの剥離液を用いて除去する。

【0098】そして、図10(E)に示すように、金属膜22の表面に、アニオン電着塗装法による熱可塑性有機高分子を含む接着層24を形成する。接着層24の形成方法は、第1実施形態と同様である。

【0099】以上の構成の図10(E)に示す金属膜転写用部材30bを用いて、第1実施形態と同様にして、

積層セラミックコンデンサ2(図1および図2参照)を製造することができる。

【0100】その他の実施形態

以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0101】たとえば、前述の第1〜3実施形態では、グリーンシート10aの表面に電極のパターン12aを形成する方法として直接転写法を採用しているが、これに限定されず、1種以上の中間媒体を介して間接的に電極パターン12aを形成する間接転写法を採用してもよい。電極パターン12aをグリーンシート10aの表面に直接転写せず、一旦、紙などの高い強度を持つ中間媒体(図示省略)に転写しておき、これを用いてグリーンシート10aの表面に前記電極パターン12aを転写させる間接転写法を用いることにより、電極パターン12aのより完全な転写が可能となる。

【0102】また、本発明では、長尺の基体を用いて金属膜転写用部材を作製し、同じく長尺で作製したセラミックグリーンシートと重ね合わせ、搬送過程において加圧ロールでニップするような連続加工法の適用も可能である。この場合には、積層セラミック電子部品の生産性をさらに向上できる。

【0103】また、本発明の金属膜転写用部材の主たる用途は、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品の金属内部電極の形成であるが、薄膜形成法で形成されたパターン化された金属膜を転写する工程を含む他の用途にも適用することができる。たとえば、積層セラミック電子部品の外部電極の形成や、非接触ICカード用のアンテナパターンの形成などにも、本発明に係る金属膜転写用部材を用いることができる。

【0104】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0105】実施例1

1重量%のZrを含むNb箔(厚さ20μm)を基体として準備した。

【0106】この基体の片面を全面的に絶縁した後、濃度1規定の硫酸中に浸漬し、電圧15Vで陽極電解処理を行った。2分間の処理によって、電流はほぼ流れなくなり、処理後の面は茶色を呈した。洗浄・乾燥した後、陽極酸化処理面に所望のパターン形状の開口部を残してトルエン可溶性のめっきレジストを10μmの厚さで印刷し、乾燥した。

【0107】陽極酸化処理後の基体を、濃度5重量%の酸性ふっ化アンモニウム溶液に浸漬して活性化した後、スルファミン酸ニッケル300g/L、臭化ニッケル5g/L、ほう酸30g/L、及び応力減少剤としてのナフタリンジスルホン酸ナトリウム0.5g/Lからなる

スルファミン酸ニッケルめっき浴に浸漬し、温度50°C、pH4.5、陰極電流密度0.5A/dm²にて6分間めっき処理を行い、基体の陽極酸化処理面に、ニッケル膜を析出させた。

【0108】蛍光X線膜厚計によって、ニッケル膜の厚さを求めたところ、平均0.5μmであった。

【0109】ニッケル膜形成後の基体を、トルエンを用いてブラシ洗浄し、めっきレジストを完全に除去した。

【0110】続いて、不揮発分濃度を3重量%、pHを7.0に調製したアクリル酸エステルエマルジョン(日本NSC製、ヨドゾールAD93、エマルジョン径=0.1μm、ガラス転移点=-10°C、アニオンタイプ)中に浸漬し、10Vの電圧で60秒間のアニオン電着処理を行なってアクリル酸エステル樹脂からなる接着層を形成した。

【0111】ニッケル膜が形成されている部分以外には、接着層は析出しておらず、重量増加量からその厚さを求めたところ0.6μmであった。

【0112】こうして得られた、接着層を形成したパターン化されたニッケル膜上に、転写性評価のため、濾紙(No5C)を重ね合わせ、25°Cにおいて20kg/cm²の圧力で加圧した後、直ちに基体を取り除いた。ニッケル膜は、濾紙の表面に欠落なく転写しており、濾紙のけば立ちも認められなかった。

【0113】比較例1

基体の陽極酸化処理を行わなかった以外は、実施例1と同様にしてレジスト印刷、ニッケルめっき処理を行った。次いで、アクリル酸エステル樹脂のアニオン電着処理を行ったのち、トルエンを用いてブラシ洗浄によりレジストを除去した。

【0114】顕微鏡にて観察したところ、ニッケル膜パターンの周囲には、レジスト層の残存が認められ、また、一部の角が欠落しているパターンも認められた。

【0115】実施例1と同じ条件で濾紙への金属膜転写試験を行ったところ、転写自体は可能であったが、ニッケル膜パターンの周囲の濾紙にけば立ちが認められた。

【0116】実施例2

純度99.99%のTa板(厚さ100μm)を基体として用いた以外は、実施例1と同様に陽極酸化処理、レジスト印刷、ニッケルめっき処理、レジスト除去処理、アクリル酸エステル樹脂電着処理、濾紙への金属膜転写試験を行った。

【0117】陽極酸化処理面は、紫色を呈していたが、Nbを用いた場合と同様に、ニッケル膜が形成されている部分以外には接着層は形成されず、濾紙への金属膜の転写に際して問題は発生しなかった。

【0118】実施例3

実施例1と同じく陽極酸化処理を行ったNbを主成分とする箔に、めっきレジストとして、シリコーンRTVゴム(信越シリコーンKE44W)を所定のパターンの開

口部を残してスクリーン印刷し、常温で24時間放置して硬化させた。

【0119】シリコン膜厚は、印刷条件の調整により平均2 μ mとしたが、スクリーンのメッシュ跡に相当する凹凸部位(図9(B)に示す符号32a参照)が認められた。

【0120】実施例1と同様に活性化処理、ニッケルめっき処理を行った後、シリコン膜を残したままアクリル酸エステル樹脂のアニオン電着処理を行い、濾紙への金属膜転写試験を行った。

【0121】ニッケル膜が形成されている部分以外には接着層は形成されず、濾紙への金属膜の転写に際して、濾紙のけば立ち、シリコン膜の剥離等の問題は発生しなかった。

【0122】比較例2

陽極酸化処理を行わないままのNbを主成分とする箔に、実施例3と同様に平均厚さ2 μ mのシリコン膜を形成し、実施例3と同様に活性化処理、ニッケルめっき処理、シリコン膜を残したままのアクリル酸エステル樹脂のアニオン電着処理、濾紙への金属膜転写試験を行

った。
【0123】顕微鏡にて観察したところ、スクリーンのメッシュ跡に相当する凹凸部位に接着層24(図9(C)に示す符号32aの点線参照)が析出しており、濾紙への金属膜の転写に際して、格子状の濾紙のけば立ち、シリコン膜の剥離が発生した。

【0124】実施例4

実施例1と同様に片面を絶縁し、他面を陽極酸化処理した1重量%のZrを含むNb基体の陽極酸化処理面全体に、実施例1と同組成のめっき浴を用いて同条件でニッケル膜を析出させた。

【0125】ニッケル膜形成後の表面にアルカリ可溶性のエッチングレジストを所定パターンでスクリーン印刷し、乾燥した。

【0126】塩化第二鉄100g/Lのエッチング液に浸漬して露出しているニッケル膜を溶解除去し、次いで、炭酸ナトリウム50g/Lのアルカリ液でエッチングレジストを除去した。

【0127】続いて、実施例1と同様にしてアニオン電着処理を行ってアクリル酸エステル樹脂からなる接着層を形成した。

【0128】実施例1と同じく、ニッケル膜が形成されている部分以外には、接着層は析出しておらず、濾紙への転写性も良好であった。

【0129】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明に係る金属膜転写用部材によれば、部分的に転写不良を生じることなく極めて薄かつ均一な金属膜のパターンを、グリーンシートなどの壊れやすい転写対象物を破壊することなく、より安定的に当該転写対象物の表面に転写する

ことができる。

【0130】また、本発明に係る金属膜転写用部材の製造方法によれば、このような金属膜転写用部材を、きわめて容易且つ低コストで製造することができる。特に、めっき処理に関しては障害とならず、アニオン電着塗装に対してのみレジスト作用を持つ陽極酸化膜を形成できることから、印刷等によるレジスト層がない状態、または絶縁性にムラのある薄いレジスト層しか存在しない状態でも、パターン化された金属膜表面のみにアニオン電着塗装法による接着層を形成でき、1 μ m程度の極めて薄い金属膜転写用部材を提供することができる。

【0131】さらに、本発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法によれば、上述した構成の金属膜転写用部材を用いるので、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミック電子部品の、きわめて容易且つ低コストで製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの一部破断断面図である。

【図2】 図2は積層セラミックコンデンサの平面図である。

【図3】 図3は図1および図2に示すコンデンサの製造過程に用いるグリーンシートの斜視図である。

【図4】 図4は金属膜転写用部材の一例を示す斜視図である。

【図5】 図5は図4に示すV-V線に沿う断面図である。

【図6】 図6は本発明に係る金属膜転写用部材の製造方法の一例を説明するための工程図である。

【図7】 図7は金属膜転写用部材の一例を示す斜視図である。

【図8】 図8は図7に示すVIII-VIIIに沿う断面図である。

【図9】 図9は本発明に係る金属膜転写用部材の製造方法の一例を説明するための工程図である。

【図10】 図10は本発明に係る金属膜転写用部材の製造方法の一例を説明するための工程図である。

【符号の説明】

2… 積層セラミックコンデンサ

4… コンデンサ素体

6… 第1端子電極

8… 第2端子電極

10… 誘電体層

10a… グリーンシート

12… 第1内部電極層

12a… パターン

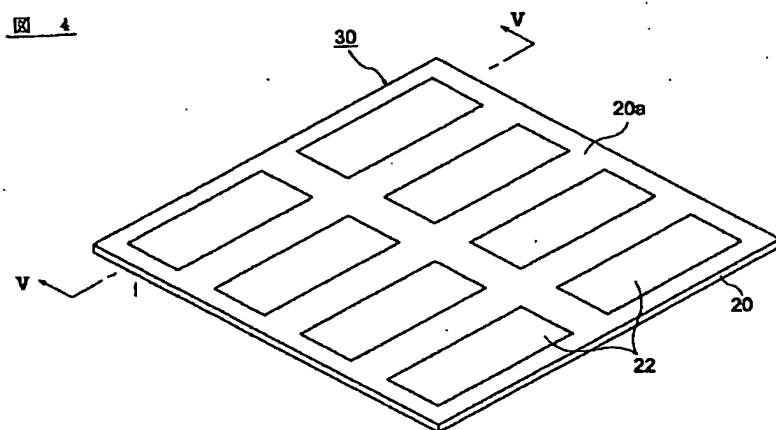
14… 第2内部電極層

14a… パターン

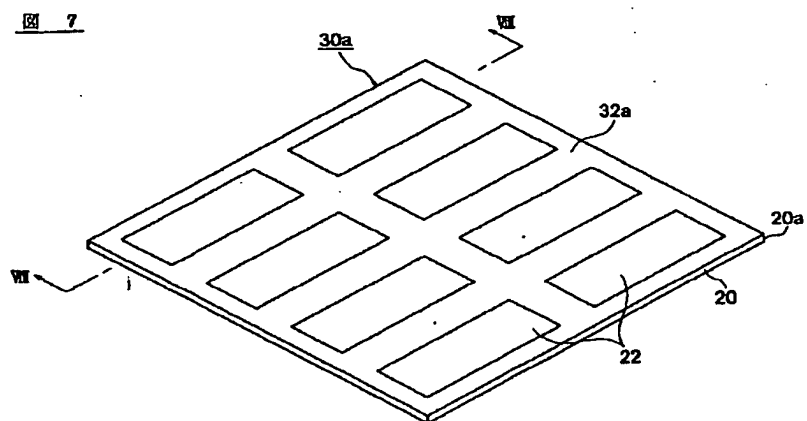
20… 基体

20a… 陽極酸化膜

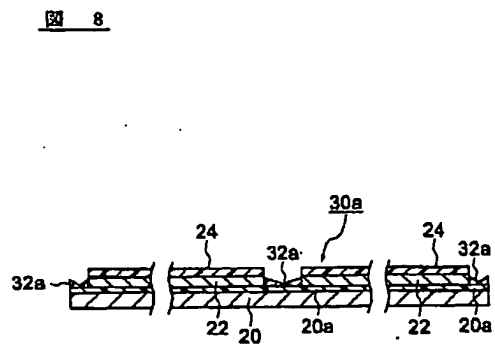
【図4】



【図7】



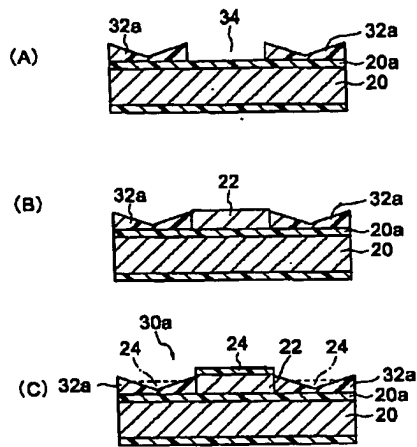
【図8】



(D)

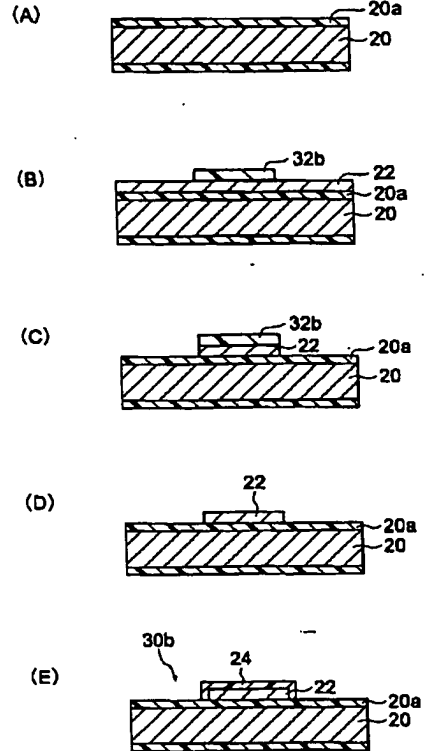
【図9】

図 9



【図10】

図 10



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 2 5 D 13/12

13/20

H 0 1 G 4/30

識別記号

3 1 1

F I

C 2 5 D 13/12

13/20

H 0 1 G 4/30

テーマコード(参考)

A

3 1 1 D

3 1 1 F

F ターム(参考) SE001 AB03 AC01 AC09 AC10 AE01
 AE02 AE03 AF00 AF06 AH00
 AH04 AH05 AH06 AH07 AH09
 AJ01 AJ02
 SE082 AA01 AB03 BC38 BC40 EE05
 EE23 EE26 EE39 EE50 FG06
 FG26 FG27 FG54 GG10 GG11
 GG28 JJ03 JJ12 JJ23 LL01
 LL02 LL03 LL35 MM17 MM22
 MM24 PP09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.